

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-331115

(43)Date of publication of application : 19.12.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C08F220/06
C08F220/22
C08F230/08
C09D143/04

(21)Application number : 06-128757

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1994

(72)Inventor : FUKUCHI YOSHIHISA

(54) COMPOSITION FOR ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composition, for a thin film, which is applied onto the surface of a glass, a plastic or the like to form a thin film having an excellent effect of preventing the reflection of light.

CONSTITUTION: An antireflection film comprising: 60 to 85wt.% fluoromonomer having a carbon-carbon unsatd. double bond; 15 to 40wt.% monomer having a carbon-carbon unsatd. double bond and a hydrolyzable silyl group; and 0 to 25wt.% other monomer having a carbon-carbon unsatd. double bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 3 1 1 1 5

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 12 月 19 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C09D 5/00	PPQ			
C08F220/06	MLY	8619-4J		
220/22	MMT			
230/08	MNU			
C09D143/04	PGL			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 2 8 7 5 7

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 6 月 10 日

(71) 出願人 0 0 0 2 2 2 1 1 8

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号

(72) 発明者 福地 良寿

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 東洋
インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜用組成物

(57) 【要約】

【目的】 ガラス、プラスチック等の表面に塗工により形成され、光線の反射防止効果の優れた薄膜用組成物を提供する。

【構成】 炭素炭素不飽和二重結合を有する含フッ素単量体 60～85 重量%、炭素炭素不飽和二重結合と加水分解性シリル基を有する単量体 15～40 重量%、その他の炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体 0～25 重量% からなる共重合体を含むことを特徴とする反射防止膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭素炭素不飽和二重結合を有する含フッ素単量体 60～85 重量%、炭素炭素不飽和二重結合と加水分解性シリル基を有する単量体 15～40 重量%、その他の炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体 0～25 重量% からなる共重合体を含むことを特徴とする反射防止膜用組成物。

【請求項 2】共重合体がハロゲン原子を含まない溶媒に溶解することを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜用組成物。

【請求項 3】共重合体の屈折率が 1.4 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の反射防止膜用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硝子または透明なプラスチック等の基材の表面に塗工することにより、該基材の表面反射を低下し、視認性の向上及び可視光線エネルギーの有効活用化に有用な反射防止膜用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来反射防止用コートとして、MgF₂膜を蒸着により形成し、更に焼き付ける方法、及びチタン含有有機金属化合物とケイ素含有有機化合物とを加水分解して TiO₂膜と SiO₂膜とからなる多層コートを形成する方法が知られている。しかしながら MgF₂蒸着膜の場合は、蒸着設備の制約を受けるため大きな物品へのコートができない、MgF₂膜は付着力が小さく、かつ硬度及び耐擦傷性が低いという難点があるためガラス製品では焼き付けなければならない、またプラスチック製品では焼き付けできないため実用性のある塗膜とはならなかった。

【0003】一方、ガラスや透明プラスチックなどの透明基材の表面に、高分子物質からなる低反射処理剤を塗工して、低反射性の塗膜を形成するための低反射処理剤あるいは処理方法が提案されている。しかし基材と低反射処理剤との接着力が弱く、形成された低反射処理剤の膜が損傷を受け易く、容易に剥離するなど硬度や密着性に欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工業生産的に有利なコーティングによって形成され、しかも基材との硬度、密着性に優れた反射防止膜を作るために反射防止膜用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素炭素不飽和二重結合を有する含フッ素単量体 60～85 重量%、炭素炭素不飽和二重結合と加水分解性シリル基を有する単量体 15～40 重量%、その他の炭素炭素不飽和二重結合を有する単量体 0～25 重量% からなる共重合体を含むことを特徴とする反射防止膜用組成物である。

【0006】本発明を構成する炭素炭素不飽和二重結合

を有する含フッ素単量体の例として、2-パーフルオロイソノニルエチルメタクリレート、2-パーフルオロノニルエチルメタクリレート、2-パーフルオロデシルエチルメタクリレート、2-パーフルオロブチルエチルメタクリレート、パーフルオロメチルメチルメタクリレート、パーフルオロエチルメチルメタクリレート、パーフルオロブチルメチルメタクリレート、パーフルオロオクチルメチルメタクリレート、パーフルオロデシルメチルメタクリレート、パーフルオロプロピルプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルアミルメタクリレート、パーフルオロオクチルウンデシルメタクリレート等の炭素数 1～20 のパーフルオロ基を有するパーフルオロアルキルアルキルメ<sup>*sup>クリレート及び上記メタクリレートをアクリレートに変えたパーフルオロアルキルアルキルアクリレート類；

【0007】更にこれらパーフルオロアルキルアルキル（メタ）アクリレートのパーフルオロアルキル基において 1 つのフッ素原子が水素原子に置き変わった（メタ）アクリレート類、例えば 2-ハイドロジエンオクタフルオロプロピルメチルメタクリレート、4-ハイドロジエンオクタフルオロブチルメチルメタクリレート、6-ハイドロジエンデカフルオロヘキシルメチルメタクリレート、8-ハイドロジエンヘキサデカフルオロオクチルメチルアクリレート、2-ハイドロジエンテトラフルオロエチルメチルメタクリレート；パーフルオロブチルエチレン、パーフルオロヘキシルエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、パーフルオロデシルエチレン等が挙げられ、要求性能に応じてこれらの内から 1 種類、あるいは 2 種類以上を混合して使用でき、共重合比率は 60～85 重量%、共重合体の屈折率を 1.4 以下にするときは 75～85 重量% の共重合割合で用いられる。

【0008】本発明を構成する炭素炭素不飽和二重結合と加水分解性シリル基を有する単量体として例えば γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン；トリメトキシビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、トリエトキシアリルシラン等が挙げられ、これらの内から要求性能に応じて 1 種類、あるいは 2 種類以上を混合して使用でき、共重合比率は有効な硬化膜を得るために 15～40 重量%、共重合体の屈折率を 1.4 以下にするときは 15～25 重量% の共重合比率で用いられる。

【0009】本発明中の炭素炭素不飽和二重結合を有するフッ素化合物と炭素炭素不飽和二重結合と加水分解性シリル基を有する単量体と共重合可能な不飽和単量体と重合可能な不飽和単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリ

10

20

30

40

50

ル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸のC1~18アルキルエステル；

【0010】グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸のC2~18アルコキシアルキルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のC2~8のヒドロキシアルキルエステル；

【0011】ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド；アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられこれらの内から1種類、あるいは2種類以上を混合して使用でき、共重合比率は0~25重量%の範囲で選択できるが、共重合体の屈折率を1.4以下にするときは0~5重量%の割合で用いられる。

【0012】本発明の共重合体を製造するために上記単量体成分の重合は、それ自体既知の方法、例えば溶液重合、乳化重合いずれの方法を採用することができ、溶液重合の場合は用いる溶媒としては、請求項1記載の共重合体が、パーフルオロ基を含む炭素炭素不飽和二重結合を有する含フッ素単量体の共重合比が60重量%以下の時はフッ素を含まない溶媒、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、ヘキサ

ン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等の使用が可能である。もちろん適宜2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。溶液濃度は1~80重量%である。

【0013】重合開始剤としては通常の過酸化物またはアゾ化合物、例えば過酸化ベンゾイル、アゾイソブチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられ、重量温度は50~140度、望ましくは70~140度であ

る。

【0014】本発明の組成物を用いてコーティングを行なうにはドクターブレード、バーコーター、アプリケーションター等を用いた塗布、スプレーコート、スピンコート、ディップコート等通常のコーティング方法のどの方法も採用可能である。特に平滑性が必要とされる際にはスピンコートを採用することが好ましい。本発明においては組成物中の加水分解性シリル基の加水分解、縮合反応を促進させる加水分解、縮合反応用触媒を必要に応じて用いることができる。

【0015】かかる加水分解性シリル基の加水分解、縮合用触媒の代表的なものとしてはブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、1-ブチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、イソホロンジアミン、イミダゾール、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラートのごとき塩基性化合物；

【0016】テトラプロピルチタネート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等含金属化合物；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、リン酸、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、β-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのリン酸エステル、モノアルキル亜リン酸、ジアルキル亜リン酸等酸性化合物などが挙げられるが、特にジブチル錫ジアセテートジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート等の錫化合物が望ましい。この触媒の使用量は樹脂組成物100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。

【0017】

【作用】本発明において、反射防止用組成物は、フッ素を含まない溶媒にも溶解、結晶性がないために、高い透明性を示し且つ高い光線透過率を示すものであり、屈折率が低いために反射防止効果に優れている。またアルコキシシリル基を含むために、シリル基の加水分解-縮合により基材との密着性に優れ、自己架橋して硬い塗膜を与え、耐水性、耐溶剤性等に優れているものと考えられる。

【実施例】次に本発明の実施例について更に具体的に説明する。なお実施例中の部数はすべて重量部を示している。また合成はすべて窒素雰囲気で行った。

【0018】実施例1

1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート80部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、メチルエチルケトン200部を冷却管、攪拌装置を備えた500ml4つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら80度に加熱した。アゾビスイソブチロニトリルを0.8部加え2時

間重合し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部加えて2時間重合反応を行い、重量平均分子量25000のポリマーを得た。このようにして得られたポリマー溶液の固形分に対して0.1%のバトールエンズルホン酸、2%の水、さらにメチルエチルケトンを加えて固形分2%のポリマー溶液を得た。このポリマー溶液を厚さ約1.3mmのガラス板に0.5mlのアプリケーターで塗布し、150℃のオーブンで10分間焼き付けを行った。同様にガラス板の裏面もポリマー溶液を塗布して焼き付けを行い、反射防止コーティングされたガラス板を得た。

【0019】実施例2

2-(パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート40部、1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロニルメタクリレート40部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、メチルエチルケトン200部を冷却管、攪拌装置を備えた500ml4つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら80度に加熱した。アゾビスイソブチロニトリルを0.8部加えて2時間重合し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部加えて時間重合反応を行ない、重量平均分子量約23000のポリマーを得た。このポリマーを実施例1と全く同じ方法でガラス板に塗布して反射防止コーティングされたガラス板を得た。

【0020】比較例1

2-エチルヘキシルメタクリレート80部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、メチルエチルケトン200部を冷却管、攪拌装置を備えた500ml4つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら80℃に加熱した。アゾビスイソブチロニトリルを0.8部加えて2時間重合し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部加えて時間重合反応を行ない、重量平均分子量約30000のポリマーを得た。こ

表1 反射防止膜の物性

	屈折率	硬度	剥離試験	耐水性	耐溶剤性	反射率
実施例1	1.3958	4H	0	1	2	5.2
実施例2	1.3900	5H	0	1	1	5.1
比較例1	1.4750	HB	20	1	5	7.8
比較例2	1.4714	4H	5	1	3	7.8
参考(ガラス板)						10.1

【発明の効果】本発明の反射防止膜用組成物は、加水分解性シリル基を含む事により基材との密着性も良くかつ硬度が高い膜を、コーティングと短時間の焼き付けにより極めて簡単に形成できるため、テレビのブラウン管、絵画の前面硝子、ショーケース、硝子板、眼鏡レンズ等

のポリマーを実施例1と全く同じ方法でガラス板に塗布して反射防止コーティングされたガラス板を得た。

【0021】比較例2

イソブチルメタクリレート80部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、メチルエチルケトン200部を冷却管、攪拌装置を備えた500ml4つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら80℃に加熱した。アゾビスイソブチロニトリルを0.8部加えて2時間重合し、さらにアゾビスイソブチロニトリルを0.2部加えて時間重合反応を行ない、重量平均分子量約31000のポリマーを得た。このポリマーを実施例1と全く同じ方法でガラス板に塗布して反射防止コーティングされたガラス板を得た。

【0022】このようにして作成された反射防止コーティングされたガラス板に各種の試験を行った。試験方法は以下の通りである。

屈折率：アッペ屈折率計にてポリマーの屈折率を測定した。

硬度：JIS K5400に準拠した方法で室温で測定した。

剥離試験：クロスカットした後セロハンテープ剥離を行い塗膜の剥離した%を示した。

耐水性：塗膜を水のついたガーゼで10回こすった後の塗膜の状態を5段階評価した。

1(良好) ----- 5(劣る)

耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトンのついたガーゼで10回こすった後の塗膜の状態を5段階評価した。

1(良好) ----- 5(劣る)

反射率：600nmにおける塗膜の反射率

その結果を表1に示す。

【0023】

に塗布され生成する薄膜は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映ることにより、透明性、視認性が損なわれることを防止するのに有効である。